

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-239713

[ST.10/C]:

[JP2002-239713]

出 願 人

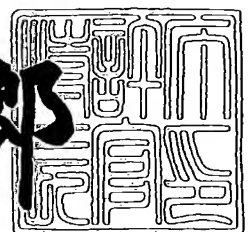
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3040330

【書類名】 特許願

【整理番号】 02133JP

【提出日】 平成14年 8月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 37/04

【発明の名称】 触媒の製造方法

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 柚木 弘己

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 谷本 道雄

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 中村 大介

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100073461

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006552

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712712

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒塊状をなす担体に触媒成分が担持されてなる触媒の製造方法であって、
前記触媒成分を含む触媒前駆体と前記担体とが収容された処理容器を、回転させるとともに揺動させることにより、前記担体に前記触媒成分を担持させる触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記触媒前駆体が、前記触媒成分を含む粉体、前記触媒成分を含む溶液、および、前記触媒成分を含む懸濁液からなる群から選ばれる何れか 1 種の形態をなす請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記処理容器が、直径に対して 1 ～ 3 倍の長さを有する円筒状をなし、その中心軸が水平方向に配置され、

前記担体が、前記処理容器の容量に対して 1 0 ～ 6 0 % 収容され、

前記回転が、前記中心軸回りに 5 ～ 6 0 r p m で回転させ、

前記揺動が、前記中心軸を上下方向の揺動角度 5 ～ 9 0 ° で 1 ～ 1 2 s p m で揺動させる

請求項 1 または 2 に記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒の製造方法に関し、詳しくは、金属元素などの触媒成分を、担体に担持させた形態で、炭化水素の改質、分解、（アンモ）酸化、還元などの各種化学反応に利用される触媒の製造方法を対象にしている。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

粒塊状の担体に触媒成分を担持させた形態の触媒は、反応対象となる液状やガ

ス状の物質に対して効率的に接触させることができたり、触媒の取り扱いが行い易かったりすることから、各種化学品の製造用触媒として広く利用されている。

触媒成分を担体に担持させる方法として、触媒成分の供給源となる触媒前駆体の溶液や粉末と粒塊状をなす担体とを処理容器に収容し攪拌混合する方法が知られている。攪拌混合処理によって、担体の外表面や担体の細孔内部に、触媒前駆体が付着したり含浸したりすることで、担体に触媒成分が担持される。攪拌混合と同時あるいは後で、加熱処理を行うことによって、触媒活性を発現させたり、触媒前駆体に含まれる液体成分や塩類を除去したり、担体に対する触媒成分の結合力を増強したりすることも行われている。

【 0 0 0 3 】

従来、触媒製造に使用される担持処理装置には、各種の方式が知られている。

皿状の処理容器を鉛直方向から少し傾斜した軸を中心に回転させることで、処理容器内で担体を転動させる回転皿型の装置や、円筒状の処理容器を水平方向に対してやや傾斜された回転軸を中心に回転させることで担体を転動させる回転円筒型の装置などもある。また、処理容器内で攪拌羽根を回転させる攪拌羽根型の装置もある。ガス流で流動化させた担体に、液状の触媒前駆体を噴霧する流動層造粒装置もある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

化学品（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレンオキシド、無水フタル酸、無水マレイン酸などの製品）の製造用触媒としては、当然、触媒性能（原料物質に対する活性および目的生成物への選択性）が優先されるが、工業的に使用するには、機械強度、触媒製造コスト（歩留まり、運転費用）の全ての条件を満足することが理想である。

前記した従来における攪拌混合による触媒成分の担体への担持方法は、担持率が低い、目的とする触媒の製造歩留まりが低い、担体に対する触媒の機械強度が低いなどの問題がある。

【 0 0 0 5 】

例えば、前記した回転皿型装置や回転円筒型装置など単に回転により攪拌混合

する装置では、担体と触媒前駆体との攪拌効率があまり良くないため、担体に対する触媒前駆体の付着ムラが生じ、担持処理によって得られる触媒の粒度にバラツキが出る。特に、従来、最も一般的に使用されている回転皿型装置の場合、面積の広い皿型の処理容器で処理を行うため、担体に担持されずに処理容器の内面に付着したままになる触媒前駆体が大量に発生する。その結果、触媒の製造歩留まりが低く、触媒の機械強度も低いという問題がある。

前記した攪拌羽根型の装置は、攪拌羽根との衝突で、担体が壊れたり、担体に付着した触媒成分が剥がれたりするため、触媒成分の担持率を上げるには限界があり、製造歩留まりも向上し難い。流動層造粒装置についても、ガス流によって粒子同士が激しく衝突するため、触媒成分の剥がれが生じ易い。

【0006】

触媒の製造においては、通常、担体と触媒前駆体とを強く攪拌しても、担体に対する触媒成分の担持が良くなるわけではない。前記攪拌羽根型装置や流動層造粒装置などのように攪拌が強過ぎると却って、触媒成分の担持がうまくいかないのである。逆に、攪拌が弱過ぎても、触媒前駆体が局所的に担持されたり容器に付着したりするなど、均一性や歩留まりが低下する。

本発明の課題は、前記した触媒の製造方法において、担体に対する触媒成分の担持を効率的に行え、機械強度に優れた触媒が得られるようにすることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる触媒の製造方法は、粒塊状をなす担体に触媒成分が担持される触媒の製造方法であって、前記触媒成分を含む触媒前駆体と前記担体とが収容された処理容器を回転させるとともに揺動させることにより、前記担体に前記触媒成分を担持させる。

〔担体〕

担持触媒に一般に利用されている担体と同様の材料、形態、寸法などが適用できる。触媒の種類、使用目的、用途、要求性能などによって、適切な担体が選択される。

【0008】

担体材料としては、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシア、シリカマグネシア、シリカマグネシアアルミナ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素、ゼオライトなどが挙げられる。表面に凹凸や細孔を有する担体が、触媒成分の担持に適している。触媒成分の担持処理やその後の触媒製造処理で壊れ難い強度や耐久性を有するものが好ましい。

担体の形状は、球状、円柱状、リング状、不定形状などが挙げられる。球状や円柱状のものが、処理容器内での担体の流動が良好で触媒成分を担体に均一に担持できる。特に、球状が好ましい。

【0009】

担体の粒径は、平均粒径1～20mmに設定できる。平均粒径2～15mmが好ましく、平均粒径3～10mmがより好ましい。

複数種類の材料、形状あるいは粒径範囲の担体を組み合わせて使用することもできる。

〔触媒成分〕

従来、公知の触媒に用いられている成分（元素）が用いられる。触媒の種類、使用目的、用途、要求性能などによって、適切な触媒成分が選択される。

触媒成分として、モリブデン、ビスマス、鉄、バナジウム、リン、チタンなどが挙げられる。複数の触媒成分を組み合わせて担体に担持させることもできる。

【0010】

〔触媒前駆体〕

担体に担持させる触媒成分を供給する供給源となる。通常の触媒製造において、触媒成分の供給源として利用されている触媒前駆体が使用できる。

触媒前駆体は、触媒成分そのものであってもよいし、触媒成分と溶媒その他の成分との混合物であってもよいし、担体への担持処理あるいはその後の処理によって触媒成分を生成したり触媒活性が発現したりする材料であってもよい。より具体的には、触媒成分を含む粉体、触媒成分を含む溶液、触媒成分を含む懸濁液が挙げられる。粉体には、粉碎物、成形物、造粒物、焼成物などがある。

【0011】

触媒前駆体が粉体である場合、その粒径は800 μ m未満に設定でき、好まし

くは600 μ m未満、より好ましくは400 μ m未満である。粒径が大き過ぎる粉体を用いた場合、触媒成分の付着ムラが顕著になったり、触媒の表面が粗面になって触媒の機械強度が低くなったりする場合がある。

粉体状の触媒前駆体としては、予め調製された触媒成分を含む溶液や懸濁液を加熱処理して、固形物である触媒前駆体または焼成物を得、必要に応じて粉碎したものが使用できる。この際に加熱手段として、ドラムドライヤー、スプレードライヤー、箱型加熱装置、トンネル型加熱装置などが使用できる。このようにして得られた粉体状の触媒前駆体を、さらに溶媒中に分散させ懸濁液として使用することもできる。

【0012】

触媒前駆体の具体例として、前記した触媒成分のアンモニウム塩、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、水酸化物、有機酸塩、酸化物、さらにはこれらの材料の混合物を含むものが挙げられる。触媒前駆体には、触媒成分とその供給源のほか、バインダーや補強材などを配合しておくこともできる。

〔バインダー〕

担持処理には、担体に触媒成分が担持されるのを促進したり担持を強固にしたりするバインダーを用いることができる。バインダーとして、水のほか、エチレングリコール、グリセリン、プロピオン酸、マレイン酸、ベンジルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ポリビニルアルコール、フェノールなどの有機化合物が使用できる。硝酸、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、セルロース、メチルセルロース、でんぷん、シリカゾルなどが使用できる。複数の材料を混合して使用することもできる。通常は、水が好適に用いられる。

【0013】

バインダーは、触媒成分を含む触媒前駆体に予め配合されてあってもよいし、触媒成分を含む触媒前駆体とは別にして、担持装置に供給することもできる。

バインダーの使用量は、担体と触媒前駆体との組み合わせや要求性能に合わせて、適宜に設定できる。担持処理の進行状況に合わせて、バインダーの供給量を調整することもできる。

〔補強材〕

触媒の強度向上を果たす機能を有する。触媒の使用時に、反応管への落下充填距離が非常に長かったり、担体からの触媒成分の剥離や脱落を確実に抑制する必要がある場合にも有効である。

【0014】

補強材として、ガラス繊維、炭化珪素ウイスキー、窒化珪素ウイスキー、シリカゾルなどが使用できる。

補強材は、触媒前駆体の調製工程の途中で添加しておいてもよいし、調製された触媒前駆体に配合してもよいし、担持処理の際に、担体や他の触媒前駆体とは別に処理容器に供給することもできる。

〔処理容器〕

触媒前駆体と担体とを収容して混合することができれば、通常の混合装置や造粒装置における処理容器と同様の構造が採用できる。

【0015】

処理容器のうち、担体や触媒前駆体と接触する内面には、担体や触媒前駆体に対して悪影響を及ぼし難い材料が使用される。具体的には、ステンレスやガラス、セラミック、耐薬品性の合成樹脂などが使用できる。処理容器の内面は、通常、平滑面にして収容物の移動を容易にしておく。但し、粒径の大きな担体や触媒前駆体を効率的に混合するには、収容物の混合を促進させるため、内面に凹凸や突起、邪魔板などを設けることが有効である。内面に凹凸や突起、邪魔板などを設けることで、収容物の混合を促進させる場合もある。

処理容器の形状は、円筒状、円錐状、球状、多面体状、多角筒状などが挙げられる。これらの形状を組み合わせた形状も採用できる。例えば、円筒状の両端に円錐形部分を有するもの、軸方向の中間にくびれを有するものなどが挙げられる。

【0016】

処理容器を、その中心軸の周りに回転させ、中心軸を揺動させるようにすれば、効率的な担持処理が可能である。円筒状の処理容器の場合、内径に対して1～3倍の長さを有するものが好ましい。より好ましくは長さ／内径が1.3～2.7倍、さらに望ましくは1.5～2.5倍である。長さ／内径が適切な範囲であ

れば、担持処理効率が高く、担持装置もコンパクトで済み経済的である。長さ／内径が適切な範囲を外れると、担持処理効率が低く、装置が大きくなるなど経済的でない。

処理容器の容量が同じ場合、長さ／内径が小さ過ぎると、相対的に容器の径が大きくなるので、収容物の厚みが増し、混合効率が低くなる。混合効率を高めるためには処理容器の回転数を必要以上に高くしなければならず、回転のために大きな動力を要することとなる。長さ／内径が大き過ぎると、揺動による回転軸方向へ収容物の移動距離が長くなるので、揺動数を少なくする必要がある、結果的に処理時間が長くなる。装置も大きくなる。また、何れの場合も、回転数および揺動数の最適条件設定が難しくなる。

【0017】

処理容器の容量は、要求される処理能力に合わせて設定される。工業用触媒の製造には、通常、数 10 dm^3 ～ 数 m^3 の容量の処理容器が使用される。

処理容器には、担体および触媒前駆体を投入したり、処理済みの触媒を取り出したりする開口を備えておく。開口には、開閉自在な蓋を設けておくことができる。液状の触媒前駆体やバインダーを供給する配管を接続しておくこともできる。排気および減圧装置と接続できるようにしておいてもよい。

処理容器には、担体および触媒前駆体を加熱するヒータや加熱ジャケットなどの加熱手段あるいは冷却手段を備えておくことができる。

【0018】

〔担持処理〕

処理容器には、触媒成分を含む触媒前駆体と担体とが収容される。処理開始前に、触媒前駆体および担体の全量を収容しておいてもよいし、処理の進行に伴って触媒前駆体を段階的または連続的に追加することもできる。必要に応じて、バインダー液や補強材を収容しておいたり、追加供給したりすることもできる。

担体は、処理容器の容量に対して $10 \sim 60\%$ 収容される。好ましくは $20 \sim 50\%$ 、さらに好ましくは $25 \sim 45\%$ を収容する。収容量が多過ぎると、担体と触媒前駆体の混合が十分に行われ難く、個々の担体で触媒成分の担持量にばらつきが生じ、触媒成分が担体に均一に担持され難くなる。収容量が少な過ぎると

、相対的に触媒前駆体の処理容器内壁への付着量が増え、担体への触媒成分の担持量が減り、担持処理の歩留まりが低下する。同時に処理できる担体の量が少なくなるため不経済である。

【0019】

処理容器は、回転させるとともに揺動させる。この回転および揺動を一定時間続けることで、担体に触媒成分が担持される。

筒状の処理容器の場合、その中心軸を水平方向に配置して、中心軸周りに回転させ、中心軸を上下方向で傾きを変えるように揺動させることができる。

<回転>

回転数は、処理容器の容量や担持処理の要求性能などによっても異なるが、通常、5～60rpmに設定でき、好ましくは10～50rpm、より好ましくは15～45rpmに設定される。回転数が少な過ぎると、攪拌の効率が低くなり、回転数が多過ぎると、担体が激しく衝突を繰り返して担体に付着した触媒前駆体または触媒成分が脱落したり、担体が損傷したり担体が粉砕されて微粉化したりする問題が発生する。

【0020】

担持処理の全期間で回転数すなわち回転速度は一定であってもよいし、担持処理の途中で回転速度を変化させることもできる。

<揺動>

揺動角度を5～90°に設定できる。揺動角度は、処理容器の回転軸が傾く角度の最大幅で規定することができる。揺動角度が小さ過ぎたり大き過ぎたりすると揺動による担持処理の向上効果が十分に達成できない。

揺動数を、1～12spm、好ましくは1～10spm、より好ましくは1～8spmに設定できる。単位spmは、揺動の動作が1往復するのを1回として、1分当たりにおける揺動の繰り返し数で表す。揺動数が少な過ぎると、揺動させる効果がほとんどなく、従来の回転円筒型担持装置と混合効率がほとんど変わらない。揺動数が多過ぎると、収容物が回転軸方向に十分に移動しないうちに処理容器が逆方向に傾くので、結果的に収容物の軸方向への移動は少なく、これも混合効率が上がらない。

【0021】

揺動数すなわち揺動速度は、担持処理の全期間で同じであってもよいし、途中で変化させることもできる。

処理容器の回転数および揺動数としては、それぞれ前記したように、5～60 rpm、1～12 spmの範囲が好ましいが、より好ましい形態として、回転数および揺動数をそれぞれ上記範囲内で、揺動数 (spm) / 回転数 (rpm) の比が0.8以下になるように設定すると、触媒成分の担持を効率的に実施でき、歩留まりや触媒強度を高め、粒度のバラツキを少なくできる。好ましくは揺動数 / 回転数が0.5以下であり、より好ましくは0.4以下である。

【0022】

担持処理を、処理条件を変えて複数段階に分けて行ったり、触媒前駆体などの供給を複数段階の担持処理毎に行ったりすることができる。例えば、第1段階で、担体とバインダーとを供給し、第2段階で、触媒前駆体の粉体を供給することができる。

担持処理において、回転および揺動と同時に加熱を行い、触媒前駆体およびバインダーに含まれる水などの液体を除去することができる。処理容器を排気減圧し液体の沸点を下げて液体の除去速度を高めることもできる。加熱は、処理容器の全体を外部加熱してもよいし、処理容器に加熱ガスを供給して内部で加熱することもできる。担持処理中、常に加熱してもよいし、特定の段階だけで加熱を行うこともできる。例えば、担体と液状の触媒前駆体やバインダーの攪拌混合が十分になってから、加熱することで液体成分を除去することができる。

【0023】

〔処理装置〕

前記した処理容器を備え、前記した担持処理が実行できれば、各種製品製造に利用されている攪拌混合装置あるいは造粒装置が使用できる。

前記した回転および揺動が可能な装置として、回転揺動型混合装置と呼ばれる装置がある。具体的には、特公昭57-3415号公報、特公平5-442295号公報、特開平10-192675号公報などに開示されている。より具体的には、カプセル状の処理容器を着脱自在に装着するロッキングミキサー（商品名

、愛知電機社製）と呼ばれる装置が入手可能である。

【 0 0 2 4 】

処理装置としては、処理容器を着脱自在に装着できれば、製造された触媒を処理容器のままで搬送できるなど、取り扱いが行い易い。処理容器または処理容器内を加熱する加熱装置を備えていれば、担持処理と同時に加熱処理を行うことができる。処理容器に触媒前駆体やバインダー液を供給する液体や粉体の供給装置を備えていれば、触媒前駆体やバインダー液の供給が行い易く、担持処理中の追加供給も行い易い。処理容器内を排気あるいは減圧する装置を備えておくこともできる。処理容器の回転数や揺動数および揺動角度などを調整できる装置が望ましい。

【 0 0 2 5 】

〔担持処理で得られる触媒〕

担持処理を終えれば、粒塊状をなす担体に触媒成分が担持された粒状物が得られる。

触媒の用途や目的によって、担持率を設定することができる。具体的には、担持処理における担体および触媒前駆体の供給量によって、担持率を変えることができる。但し、触媒前駆体に含まれる触媒成分の全量が担体に担持されない場合があり、目的の担持率を達成するには、担持処理の歩留まりを考慮して触媒前駆体の供給量を設定する。

【 0 0 2 6 】

通常、下式で表す担持率が、5～200%のものが触媒としてよく利用され、好ましくは10～100%、より好ましくは15～50%のものである。

$$\text{担持率（質量％）} = (\text{触媒の質量} - \text{担体の質量}) / \text{触媒の質量} \times 100$$

処理容器から取り出した触媒は、そのまま、あるいは加熱処理を加えたあと、各種触媒反応に利用することができる。

加熱処理としては、例えば、触媒を乾燥させる工程、触媒を焼成する工程がある。

焼成工程は、触媒活性を発現させたり、不要な成分を除去させたり、触媒成分を担体に強固に担持させたりする。

【0027】

焼成温度や焼成時間などの焼成条件は、通常の触媒製造における焼成条件の範囲で適宜に設定できる。焼成雰囲気、空気雰囲気、窒素雰囲気、還元性ガス雰囲気などに設定することができる。

既に焼成されている粉末状の触媒前駆体を用いた場合は、バインダーや溶媒などの液体を除去するだけで焼成は行わなくてもよいことがある。この場合の熱処理温度は、通常、焼成温度と同じかそれよりも低い温度に設定される。

〔触媒の用途〕

触媒成分が担体に担持された形態の触媒に適した用途であれば、特に限定されない。

【0028】

例えば、触媒成分として銀を含み、エチレンを気相で酸化させて酸化エチレンを製造する触媒、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含み、プロピレン、イソブチレン、ターシャリブチルアルコールあるいはメチルターシャリブチルアルコールを気相で酸化して、(メタ)アクロレインおよび(メタ)アクリル酸を製造する触媒、モリブデン、バナジウムを含み、アクロレインを気相で酸化してアクリル酸を製造する触媒、モリブデンおよびリンを含み、メタクロレインを気相で酸化してメタクリル酸を製造する触媒、バナジウムおよびチタンを含み、オルトキシレンやナフタレンを気相で酸化して無水フタル酸を製造する触媒、モリブデンを含み、ベンゼンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造する触媒、リンおよびバナジウムを含み、n-ブタンを気相で酸化して無水マレイン酸を製造する触媒、モリブデンを含み、プロパンを気相で酸化してアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するための触媒、バナジウムを含み、デュレンを気相で酸化して無水ピロメリット酸を製造する触媒などに利用できる。その他の気相接触酸化反応に用いられる触媒、アンモ酸化反応用の触媒、水素化反応、脱水素反応などの各種接触反応用の触媒にも適用できる。

【0029】

触媒の用途に合わせて、担体および触媒前駆体の材料や担持処理の処理条件を適切に設定することが望ましい。前記した処理容器の回転および揺動の動作条件

についても、適切な条件を選択する。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

〔担持装置〕

図 1 は、担持処理に用いる担持装置の模式的概略構造を例示している。

担持装置 1 0 は、回転揺動型混合機であり、ステンレス製の処理容器 2 0 を回転および揺動する。

処理容器 2 0 は、概略円筒状の密閉容器であり、一端面が開閉自在な蓋 2 2 になっている。処理容器 2 0 の他端面には、ロータリージョイントで回転可能になった外部配管の接続部 2 4 を有し、接続部 2 4 には処理容器 2 0 の内部でスプレーノズル（図示せず）が接続されている。

【 0 0 3 1 】

処理容器 2 0 は、その中心軸 C が水平に配置された状態で、駆動装置に着脱自在に装着される。

駆動装置には、処理容器 2 0 を装着する載置部 3 2 を有する。載置部 3 2 には、処理容器 2 0 の外周に当接して処理容器 2 0 を回転駆動する駆動ローラ 3 4 を有する。載置部 3 2 は、支持台部 3 6 に支持されている。図 1 (a) に示すように、載置部 3 2 は、処理容器 2 0 の軸方向の中央位置に対して真下になる位置である支持台部 3 6 への取付位置を中心にして、支持台部 3 6 に対して一定の角度範囲で旋回しながら左右に往復する動作を繰り返すように取り付けられている。処理容器 2 0 も、載置部 3 2 とともに同様の往復旋回運動を行う。その結果、処理容器 2 0 の中心軸すなわち回転軸 C は、その一端が他端よりも高くなったり低くなったりする上下方向の揺動を行うことになる。

【 0 0 3 2 】

このような構造を有する担持装置で、処理容器 2 0 を回転および揺動させると、処理容器 2 0 内の収容物は、回転によって処理容器 2 0 の内面に沿って周方向に、揺動によって処理容器 2 0 の中心軸方向に、高いほうから低いほうへと、滑り落ちたり転がり落ちたりする。処理容器 2 0 の内部で収容物は、回転に伴う周方向と、揺動に伴う軸方向との落下滑り、転がり運動とが組み合わされた三次元

的な複合運動を行う。その結果、収容物の全体が効率的に均等に攪拌混合されることになる。

例えば、処理容器 20 を従来の方法のように回転させるだけの場合、収容物は処理容器 20 の同じ断面内で周方向に運動して混ざり合うだけで、軸方向にはほとんど混ざり合うことがないが、実施形態の担持装置では、収容物が同じ断面内だけでなく断面と直交する軸方向にも大きく移動するので、処理容器 20 内の収容物が全体として均等に効率的に混合されることになる。

【0033】

しかも、担体および触媒前駆体は、高速回転する攪拌羽根に衝突したり、高速のガス流中で互いに衝突したりするような過激な衝撃力を受けることがない。特に、揺動は、担体や触媒前駆体が自らの重量によって滑り落ちたり転がり落ちたりする運動を与えるだけであるから、担体が損壊したり担持された触媒成分が剥離したりすることが防止できる。回転および揺動の速度を適切に設定すれば、担体および触媒前駆体に過大な外力を加えることなく、均等に攪拌混合して、担体に触媒成分を効率良く担持させることができる。

担持処理に供する担体および触媒前駆体は、所定量の全量を処理容器 20 に収容した状態で処理容器 20 の回転および揺動による担持処理を行ってもよいし、担持処理の途中で、触媒前駆体の一部を追加することもできる。外部配管の接続部 24 を利用すれば、液状の触媒前駆体や担持用のバインダー液などを、担持処理中に連続的あるいは断続的に追加供給することができる。接続部 24 は、処理容器 20 内を排気減圧したり加熱ガスを送り込んだりするためにも利用できる。

【0034】

【実施例】

本発明の実施例および比較例となる具体的技術を実施し、その性能を評価した。以下の説明において、「部」は質量部を意味する。

触媒の具体例として、アクロレインを気相酸化してアクリル酸を製造する際に用いられる触媒を取り上げる。但し、本発明が、上記特定の触媒の製造に限定される技術ではないことは言うまでもない。

〔性能評価項目〕

＜担持率および歩留まり＞

$$\text{担持率（質量％）} = (X - Y) / X \times 100$$

$$\text{歩留まり（質量％）} = (X - Y) / (Z - Y) \times 100$$

X：出来上がった触媒の質量

Y：処理容器に供給された担体の質量

Z：処理容器に供給された触媒前駆体が全て担体に担持された
と仮定したときの出来上がり触媒の質量

＜触媒強度＞

触媒反応に用いられる反応管に触媒を充填する作業において、触媒の損壊され難さを評価する。

【0035】

内径25mm、長さ5000mmのステンレス製反応管を鉛直方向に設置する。反応管の下端を、厚さ1mmのステンレス製受け板で塞ぐ。試験に供する触媒約50gを、反応管の上端から反応管内に落下供給したあと、反応管下端の受け板を取り外して、触媒を反応管の下端から静かに抜き出す。抜き出した触媒を、目開き4mmの篩にとおし、篩上に残った触媒の質量を測定する。測定結果をもとに、以下の算出式で触媒強度を求める。

$$\text{触媒強度（質量％）} = A / B \times 100$$

A：篩上に残った触媒の質量

B：反応管上端から落下供給した触媒の質量

触媒強度が高い値を示すほど、反応管への供給時に、触媒の損壊が少ないことを意味する。反応管への充填作業に限らず、外力が加わる触媒の取り扱いにおいても、損壊し難いことになる。

【0036】

＜粒径の標準偏差＞

触媒を30粒ランダムに選び、それぞれの粒径を測定する。測定結果をもとに、粒径の標準偏差 σ を算出する。

〔実施例1〕

＜担体＞

粒径4.5～5.0 mmの球状をなすシリカアルミナ担体。

＜触媒前駆体＞

純水20000部を加熱攪拌しながら、モリブデン酸アンモニウム3000部、メタバナジン酸アンモニウム663部、パラタングステン酸アンモニウム459部を溶解させた。別に、純水2000部を加熱攪拌しながら、硝酸銅三水和物855部を溶解させた。得られた2つの水溶液を混合して、懸濁液からなる触媒前駆体を得た。

【0037】

＜担持処理装置＞

愛知電機株式会社製ロッキングミキサー（型式RM-30）。

外部加熱装置付き。処理容器は、直径285 mm、長さ540 mmの概略円筒状で容量は約30 dm³。

処理容器を水平状態で装着し、中心軸周りに回転させるとともに、上下方向に揺動させる。

＜担持処理＞

担持処理装置の処理容器に、担体9 dm³を収容した。処理容器にはロータリージョイントを介して外部とつながる配管が接続されている。処理容器内には、スプレーノズルが設置されている。外部の配管からスプレーノズルに供給された液体が、処理容器の内部に噴射される。また、処理容器内で発生する蒸気などのガスを、外部に排気することができるようになっている。

【0038】

処理容器を、回転数30 rpmで回転させながら揺動角度40°（水平方向を基準にして上下に20°ずつ）、5 s p mで揺動させるとともに、外部加熱装置を作動させて、処理容器を加熱した。処理容器外表面の温度は140～150℃の範囲であった。回転および揺動させながら、加熱によって発生したガスを、排気用の配管を通じて処理容器の外部に排出した。同時に、触媒前駆体の懸濁液をスプレーノズルから断続的に担体に噴霧した。所定量の懸濁液を噴霧し終えるまで300分を要した。

担持処理を終えた担体は、処理容器から取り出した。

【 0 0 3 9 】

担持処理後の担体を、空気雰囲気下 4 0 0 °C で 6 時間かけて焼成し、担体に触媒成分が担持された触媒 A を得た。

触媒 A の、酸素を除く金属元素組成（原子比）は、 $\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.5}$ であった。

〔比較例 1〕

実施例 1 において、担持処理における処理容器の揺動を止めて回転だけを行った以外は、実施例 1 と同じ工程を経て、触媒 B を得た。但し、処理容器の回転軸を、水平面に対して 2 0 ° 傾斜させた状態で回転を行った。

【 0 0 4 0 】

〔実施例 2〕

実施例 1 において、処理容器につながる排気用配管に真空ポンプを接続して、処理容器の内部を 1 0 0 h P a に減圧した状態で担持処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして、触媒 C を得た。所定量の懸濁液を全て噴霧し終わるまで 2 2 0 分を要した。排気用配管と真空ポンプとの間には、処理容器から排出された水蒸気などが真空ポンプに流入するのを防ぐトラップを設けておいた。

〔実施例 3〕

＜担体＞

粒径 4 . 5 ~ 5 . 0 m m の球状をなすシリカアルミナ担体。

【 0 0 4 1 】

＜触媒前駆体＞

実施例 1 の触媒前駆体と同じ工程で得られた懸濁液を、ドラムドライヤーで乾燥した後、空気雰囲気下 4 0 0 °C で 6 時間かけて焼成した。焼成物を 5 0 0 μ m 以下に粉碎して、粉末状の触媒前駆体を得た。

＜担持処理＞

実施例 1 と同じ担持処理装置の処理容器に、担体 6 d m³ を収容した。

処理容器を、回転数 1 5 r p m で回転させながら揺動角度 4 0 ° 、 5 s p m で揺動させた。回転および揺動を続けながら、スプレーノズルから処理容器内に、バインダーとなる純水を噴霧した。1 0 分の処理後、一旦、処理容器の回転およ

び揺動を止めた。触媒前駆体を処理容器に速やかに供給した後、再び、同じ条件で処理容器の回転および揺動を10分間行った。次いで、処理容器から内容物を取り出し、空気雰囲気下にて120℃で2時間かけて加熱処理を行い、触媒成分が担持された触媒Dを得た。

【0042】

〔比較例2〕

実施例3において、担持処理における処理容器の揺動を止めて回転だけを行った以外は、実施例3と同じ工程を経て、触媒Eを得た。但し、処理容器の回転軸を、水平面に対して20°傾斜させた状態で回転を行った。

得られた触媒Eには、触媒成分が担持されていない担体が、全体の5.1質量%存在することが確認された。

〔比較例3〕

実施例3において、担持処理における処理容器の回転を止めて揺動だけを行った以外は、実施例3と同じ工程を行った。しかし、粉末状の触媒前駆体は担体にほとんど混合されず、担持処理はできなかった。そこで、揺動数を、12 s.p.mに高めて同様の処理を行ったが、担持状態はほとんど変わらなかったため、担持処理を断念した。

【0043】

〔比較例4〕

実施例3と同様に担体および触媒前駆体を使用し、回転皿型の転動造粒機（回転皿の直径1 m）で担持処理を行った。

＜担持処理＞

転動造粒機の回転皿に、粒径4.5～5.0 mmの球状シリカアルミナ担体6 dm³を収容した。

回転皿を、水平面に対して20°傾斜させた状態で、回転数15 r.p.mで回転させながら、バインダーとなる純水を担体に噴霧した。10分の処理後、実施例2と同じ触媒前駆体の粉末を投入して、担体に触媒前駆体を担持させた。処理時間は28分であった。次いで、処理容器の内容物を取り出し、空気雰囲気下120℃で2時間かけて加熱処理を行い、触媒Fを得た。

【0044】

〔実施例4〕

実施例3において、担持処理における処理容器の回転数および揺動数をそれぞれ1.3rpmおよび12spmに変えた以外は実施例3と同じ工程を経て、触媒Gを得た。

〔性能評価〕

【0045】

【表1】

<試験結果>

実施例 (触媒)	担持処理 (動作)	担持率 質量%	歩留まり 質量%	触媒強度 質量%	粒径の 標準偏差
実施例1(A)	RM(回転・揺動)	24.7	97.6	99.2	0.070
比較例1(B)	RM(回転)	24.6	95.1	98.3	0.118
実施例2(C)	RM(回転・揺動)	24.8	98.2	99.4	0.070
実施例3(D)	RM(回転・揺動)	20.1	98.8	98.5	0.096
比較例2(E)	RM(回転)	20.2	96.0	96.5	0.131
比較例3(-)	RM(揺動)	— 担持処理中止 —			
比較例4(F)	転動造粒機(回転)	20.2	96.5	96.8	0.155
実施例4(G)	RM(回転・揺動)	20.0	98.1	97.8	0.123

※ RM: ロッキングミキサー

【0046】

<評価>

(1) 担体および触媒前駆体が同じ実施例1と比較例1、あるいは、実施例3と比較例2とを対比すると、担持処理において揺動を行った実施例1、3では、歩留まりが高く、触媒強度も高く、粒径のバラツキも少なくなっており、品質性能に優れた触媒が得られることが実証された。

(2) 比較例4の、従来一般的に使用されていた回転皿型転動造粒機による担持処理に比べても、実施例1～3では、明らかに優れた性能が達成されている。

(3) 比較例3のように揺動させるだけでは、満足のいく担持処理ができない。

【 0 0 4 7 】

【発明の効果】

本発明にかかる触媒の製造方法は、触媒前駆体と担体とが収容された処理容器を回転させるとともに揺動させることによって、担体に対する触媒成分の担持を効率的かつ均一に行え、歩留まりや触媒強度を高め、粒度のバラツキを少なくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態を表す担持処理装置の概略構造図

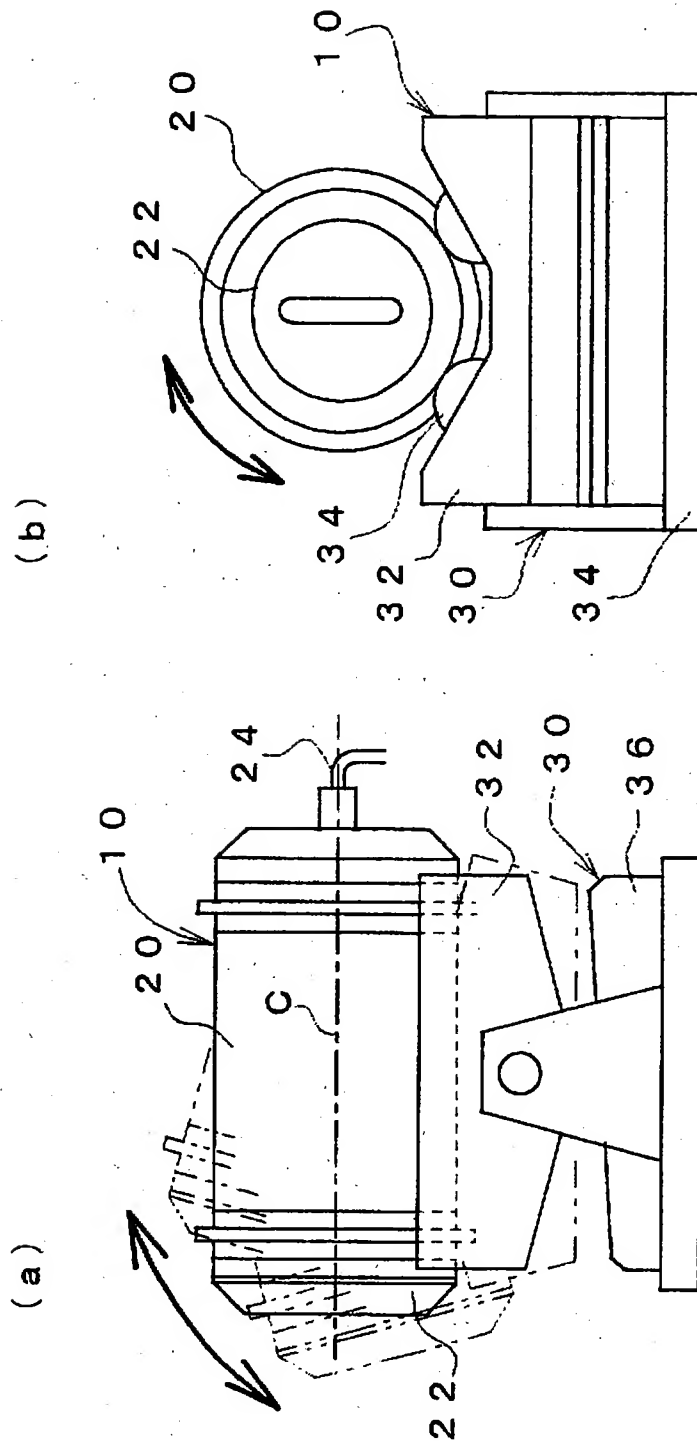
【符号の説明】

- 1 0 担持装置
- 2 0 処理容器
- 3 0 駆動部

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 担体に対する触媒成分の担持を効率的に行え、品質性能に優れた触媒が得られるようにする。

【解決手段】 粒塊状をなす担体に触媒成分が担持されてなる触媒の製造方法であって、触媒成分を含む触媒原料と担体とが収容された処理容器 2 0 を回転させるとともに揺動させることにより、担体に触媒成分を担持させる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 {000004628}

1. 変更年月日 2000年12月 6日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒